PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C23C 30/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 91/02108

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

21. Februar 1991 (21.02.91)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE89/00528

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. August 1989 (10.08.89)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIE-MENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-8000 München 2 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CZECH, Norbert [DE/DE]; Heißener Str. 58, D-4330 Mülheim (DE). SCHMITZ, Friedhelm [DE/DE]; Elisabethstraße 39, D-4220 Dinslaken (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELL-SCHAFT; Postfach 22 16 34, D-8000 München 22 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: HIGH-TEMPERATURE-RESISTANT, CORROSION-RESISTANT COATING, IN PARTICULAR FOR COMPONENTS OF GAS TURBINES

(54) Bezeichnung: HOCHTEMPERATURFESTE KORROSIONSSCHUTZBESCHICHTUNG, INSBESONDERE FÜR GASTURBINENBAUTEILE

(57) Abstract

A high-temperature-resistant, corrosion-resistant coating, in particular for components of gas turbines, which possesses good corrosion-resistant properties at temperatures between 600 and approximately 1150 °C, contains the following elements (in weight percent): 25-40 % nickel, 28-32 % chromium, 7-9 % aluminium, 1-2 % silicon, 0.3-1 % yttrium, the remainder cobalt, at least 5 %, and unavoidable impurities. Various optional constituents may also be present. The properties of the corrosion-resistant coating can be further enhanced by the addition of rhenium even in minute quantities. The preferred range is 4-10 % rhenium. The corrosion-resistant coating is particularly suitable for components in the inlet region of gas turbines with high inlet temperature, which must also operate occasionally at partial load.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Schutzbeschichtung, insbesondere für Gasturbinenbauteile, die gute Korrosionseigenschaften im Temperaturbereich von 600 bis etwa 1150 °C hat. Die Schutzbeschichtung enthält folgende Elemente (in Gewichtsprozent): 25-40 % Nickel, 28-32 % Chrom, 7-9 % Aluminium, 1-2 % Silizium, 0,3-1 % Yttrium; Rest Kobalt, mindestens 5 %; und unvermeidbare Verunreinigungen. Verschiedene Wahlkomponenten können hinzukommen. Durch beigabe von Rhenium können die Eigenschaften der Schutzbeschichtung weiter verbessert werden. Dieser Effekt tritt schon bei geringen Zusätzen ein. Bevorzugt wird ein Bereich von 4-10 % Rhenium. Die Schutzbeschichtung eignet sich besonders für Bauteile im Eintrittsbereich von Gasturbinen mit hoher Eintrittstemperatur, die zeitweise auch im Teillastbetrieb arbeiten sollen.

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ch .		S Spanica	MG	Madagaskar
en .		7 Finnland	ML	Mali
s	** *	PR Frankreich	MR	Mauritanien
a .		GA Gabon	MW	Malawi
Fasso		GB Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
n		GR Griechenland	NO	Norwegen
2		HU Ungarn	PL	Polen
,		T. Atelien	RO	Rumänien
•		IP Japan	SD	Sudan
Afrikanische Repub	A Committee of the Comm	KP Demokratische Volksrepublik Korca	SE	Schweden
		KR Republik Korea	SN	Senega!
		LI Liechtenstein	รบ	Soviet Union
,		LK Sri Lanka	TD	Tschad
and		LU Luxembure	TG	Togo
al.		5	oUS	Vereinigte Staaten von Amerika
	k -	and k	k MC Monac	k MC Monac oUS

WO 91/02108 PCT/DE89/00528

- 1 -

1 Hochtemperaturfeste Korrosionsschutzbeschichtung, insbesondere für Gasturbinenbauteile

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Schutzbeschichtung, 5 insbesondere für Gasturbinenbauteile und andere Bauteile aus Nickel-Basis- oder Kobalt-Basis-Legierungen.

Schutzbeschichtungen aus Legierungen, die im wesentlichen Nickel, Chrom, Kobalt, Aluminium und ein reaktives Element

10 der seltenen Erden enthalten, wurden in zahlreichen Zusammensetzungen entwickelt und getestet. Eine solche Beschichtung ist beispielsweise aus der US-PS 4,005,989 bekannt. Aus der US-PS 4,034,142 ist auch bekannt, daß ein zusätzlicher Anteil an Silizium die Eigenschaften solcher Schutzbeschichtungen

15 weiter verbessern kann. Die relativ weiten Bereiche der einzelnen Elemente in diesen Dokumenten zeigen zwar qualitativ einen Weg zur Schaffung von hochtemperatur-korrosionsfesten Schutzschichten, jedoch sind die angegebenen Zusammensetzungen quantitativ nicht für alle Aufgabenstellungen genügend spezifiziert.

Aus der DE-PS 23 55 674 sind weitere Zusammensetzungen von Schutzschichten bekannt, die jedoch nicht für Anwendungen geeignet sind, wie sie bei stationären Gasturbinen mit 25 hoher Eintrittstemperatur auftreten können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Schaffung einer Schutzbeschichtung, die eine hohe Korrosionsfestigkeit sowohl bei mittleren Temperaturen wie auch bei hohen Temperaturen aufweist. Die Korrosionseigenschaften sollen im Temperaturbereich von 600 bis etwa 1150°C so verbessert werden, daß insbesondere solche Schutzbeschichtungen bei stationären Gasturbinenanlagen, die im Teillast- oder Vollastbetrieb arbeiten, eingesetzt werden können.

Die Lösung dieser Aufgabe wird durch eine bei mittleren bis

35

- hohen Temperaturen korrosionsfeste Schutzbeschichtung erreicht, die folgende Elemente (in Gewichtsprozent) enthält:
 - 25 40 % Nickel,
- 5 28 32 % Chrom,
 - 7 9 % Aluminium,
 - 1 2 % Silizium,
 - 0,3 1 % wenigstens eines reaktiven Elementes der seltenen Erden, vorzugsweise Yttrium; Rest, mindestens jedoch 5 %,
- 10 Kobalt; und unvermeidbare Verunreinigungen, wobei außerdem wahlweise O 15 % wenigstens z.B. eines der Elemente aus Rhenium, Platin, Palladium, Zirkon, Mangan, Wolfram, Titan, Molybdän, Niob, Eisen, Hafnium, Tantal enthalten sein kann, soweit bekannt ist, daß Zusätze dieser Elemente die Eigen-
- 15 schaften von Schutzbeschichtungen nicht verschlechtern, sondern u. U. ggf. sogar verbessern.

Den einzelnen Bestandteilen der Schutzbeschichtung können dabei folgende Eigenschaften bzw. Bedeutungen zugeordnet 20 werden:

Kobalt bewirkt als Bestandteil gute Korrosionseigenschaften bei hohen Temperaturen.

- 25 Nickel verbessert die Duktilität der Beschichtung und verringert die Interdiffusion gegenüber Nickel-Basis-Grund-werkstoffen. Bevorzugter Bereich für Nickel ist 25 bis 35 %, vorzugsweise etwa 30 %.
- 30 Chrom verbessert die Korrosionseigenschaften bei mittleren Temperaturen bis etwa 900°C und unterstützt die Bildung einer Aluminiumoxid-Deckschicht. Bevorzugter Bereich für Chrom ist 29 bis 31 %, insbesondere etwa 30 %.
- 35 Aluminium verbessert die Korrosionseigenschaften bei hohen

WO 91/02108 PCT/DE89/00528

- 3 -

1 Temperaturen bis etwa 1150° C. Bevorzugte Anteile von Aluminium sind 7,5 bis 8,5 %, insbesondere etwa 8 %.

Silizium unterstützt die Wirkung von Chrom und Aluminium

5 und begünstigt die Haftung der schützenden Oxidschicht.
Ein günstiger Bereich für den Siliziumanteil ist 1 bis 2 %,
vorzugsweise etwa 1,5 %. Durch den Zusatz von Silizium
können der Aluminiumanteil und/oder der Chromanteil von den für
gute Korrosionseigenschaften eigentlich gewünschten hohen

10 Gehalten auf für die Duktilität günstigere Werte gesenkt
werden, ohne daß sich dabei die Korrosionseigenschaften verschlechtern.

Die Wirkung eines reaktiven Elementes, insbesondere von 15 Yttrium, ist an sich bekannt. Bevorzugter Bereich hier ist 0,3 bis 1 %, insbesondere etwa 0,6 %.

In den angegebenen Vorzugsbereichen haben sich bei Versuchen besonders gute Korrosionseigenschaften für Anwendungen in Gas-20 turbinen mit einer Eintrittstemperatur oberhalb von 1200° C ergeben.

Aus der Literatur sind verschiedene Elemente bekannt, welche bei einer Beimischung im Bereich unter 15 %, insbesondere 25 bei einem Anteil von wenigen Prozent, die Eigenschaften einer Schutzbeschichtung nicht verschlechtern, sondern in mancher Hinsicht sogar verbessern. Die vorliegende Erfindung soll auch Legierungen mit solchen Beimischungen erfassen.

Es hat sich außerdem gezeigt, daß ein für Schutzbeschichtungen kaum in Betracht gezogenes Element, nämlich Rhenium, die Korrosionseigenschaften deutlich verbessern kann, wenn es in einem Anteil von 1 bis 15 %, vorzugsweise 4 bis 10 %, insb. etwa 7 %, beigemischt wird. Obwohl Rhenium nicht so teuer wie die meisten Edelmetalle ist, kann es als Bestandteil einer Schutzbeschichtung ähnlich gute Eigenschaften bewirken wie beispielsweise Platin

- 4 -

l und auch schon in kleinen Anteilen wirksam sein.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können in an sich bekannter Weise durch Plasmaspritzen oder Aufdampfen (PVD) aufge-

- bracht werden und sind besonders geeignet für Gasturbinenschaufeln aus einer Superlegierung auf Nickelbasis oder Kobaltbasis. Auch andere Gasturbinenbauteile, insbesondere bei Gasturbinen mit hoher Eintrittstemperatur von z.B. über 1200°C, können mit solchen Schutzbeschichtungen versehen werden.
- 10 Die erfindungsgemäße, spezielle Zusammensetzung der Beschichtung hat sich in Versuchen als besonders geeignete Auswahl für stationäre Gasturbinen mit hoher Eintrittstemperatur erwiesen.

15

20

25

30

35

WO 91/02108 PCT/DE89/00528

- 5 -

l Patentansprüche

- 1. Bei mittleren und hohen Temperaturen, bis z.B. 1150°C, korrosionsfeste Schutzbeschichtung, insbesondere für Gas-
- 5 turbinenteile aus Nickel-Basis- oder Kobalt-Basis-Legierungen, enthaltend folgende Elemente (in Gewichtsprozent):
 - 25 40 % Nickel,
 - 28 32 % Chrom,
 - 7 9 % Aluminium,
- 10 l 2 % Silizium,
 - 0,3 1 % wenigstens eines reaktiven Elementes der seltenen Erden, vorzugsweise Yttrium; Rest, mindestens jedoch 5 %, Kobalt; und Verunreinigungen, sowie wahlweise 0 bis 15 % wenigstens eines der Elemente aus Rhenium, Platin, Palladium,
- 15 Zirkon, Mangan, Wolfram, Titan, Molybdän, Niob, Eisen, Hafnium, Tantal.
 - 2. Schutzbeschichtung nach Anspruch 1, enthaltend folgende Bestandteile:
- 20 25 35 % Nickel,
 - 29 31 % Chrom,
 - 7,5 8,5 % Aluminium,
 - l 2 % Silizium,
 - 0,3 1 % Yttrium.

25

3. Schutzbeschichtung nach Anspruch 2, enthaltend folgende Bestandteile:

etwa 30 % Nickel,

etwa 30 % Chrom,

30 etwa 8 % Aluminium,

etwa 0,6 % Yttrium,

etwa 1,5 % Silizium.

4. Schutzbeschichtung nach Anspruch 1, 2 oder 3, mit einem Zusatz von 1 – 15 % Rhenium, vorzugsweise 4 – 10 %.

- 1 5. Schutzbeschichtung nach Anspruch 4 mit einem Zusatz von etwa 7 % Rhenium.
 - 6. Schutzbeschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
- 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung durch Plasmaspritzen oder Aufdampfen hergestellt ist.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE89/00528

I CLASSIF				/DE89/00528
According to	Internation	OF SUBJECT MATTER (if several classif	fication symbols apply, indicate all) 6	
Int.C	1.5	nal Patent Classification (IPC) or to both Nati C23C 30/00	onal Classification and IPC	
II. FIELDS S	EARCH	D		
		Minimum Documen	itation Searched 7	
Classification S	System		Classification Symbols	
Int.C	1.5	C23C, C22C		
	i			<u>. </u>
		Documentation Searched other t to the Extent that such Documents	han Minimum Documentation are included in the Fields Searched •	
		NSIDERED TO BE RELEVANT		
Category •	Citatio	n of Document, 11 with indication, where app	ropriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13
Х	GB,	A, 2095700 (HOWMET T 6 October 1982 see claims 31,37,38	URBINE)	1,6
A	US,	A, 4034142 (RALPH JU	LIUS HECHT)	1,6
-	•	5 July 1977 see claims 1,2; colu (cited in the application)	mn 3, lines 18-32	
A	US,	A, 4346137(RALPH JUL. 24 August 1982 see claims 1,2; colu		1,6
A	GB,	A, 2103656 (UNITED TO TE TO TE	ECHNOLOGIES CORP.) 2, left hand	1,6
A	FR,	A, 2511042 (UNITED TO 11 February 1983 see claims 1,7	ECHNOLOGIES CORP.)	1,6
"A" docum consider consider the consider of the constant of th	ent definitered to be document ate ent which is cited to or other ent referringens ent publistant the pro-	of cited documents: 10 Ing the general state of the art which is not of particular relevance but published on or after the International may throw doubts on priority claim(s) or establish the publication date of another special reason (as specified) and the prior to the international filling date but ority date claimed	"T" later document published after the or priority date and not in conflicited to understand the principle invention. "X" document of particular relevant cannot be considered novel or involve an inventive step. "Y" document of particular relevant cannot be considered to involve a document is combined with one ments, such combined with one ments, such combination being of in the art. "A" document member of the same p	e; the claimed invention cannot be considered to the claimed invention cannot be considered to the claimed invention invention inventive step when the cor more other such docuberious to a person skilled
Date of the A	ctual Con	pletion of the International Search	Date of Mailing of this international Se	arch Report
		0 (05.06.90)	13 June 1990 (13	
International S	Searching	Authority	Signature of Authorized Officer	
Europe	ean I	atent Office		

ě

A EP, A, 0025263 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE IN HER BRITANNIC MAJESTY'S GOVERNMENT OF THE UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND) 18 March 1981 see claims 1-7 DE, A, 1758010 (MERZ) 10 December 1970 see page 2, lines 9-15; claims 1,3	Relevant to Claim No
DEFENCE IN HER BRITANNIC MAJESTY'S GOVERNMENT OF THE UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND) 18 March 1981 see claims 1-7 DE, A, 1758010 (MERZ) 10 December 1970	·
DE, A, 1758010 (MERZ) 10 December 1970 see page 2, lines 9-15; claims 1,3	4,5
	٠.
	٠.
	İ
	ļ

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

DE 8900528

 $\mathsf{S}\mathsf{A}$ 30712

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 08/06/90

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

	t document search report	Publication date	Patent family member(s)	Publicatio date
GB-A-	2095700	06-10 - 82	US-A- 4447503 CA-A- 1194345 DE-A- 3211583 FR-A,B 2503189 JP-A- 57177952	08-05-84 01-10-85 04-11-82 08-10-82 01-11-82
US-A-	4034142	05-07-77	None	
US-A-	4346137	24-08-82	None	
GB-A-	2103656	23-02-83	CA-A- 1209827 DE-A,C 3229285 FR-A,B 2511043 JP-A- 58037146 US-A- 4615865	19-08-86 24-03-83 11-02-83 04-03-83 07-10-86
FR-A-	2511042	11-02-83	US-A- 4419416 AU-B- 548508 AU-A- 8676282 BE-A- 894020 CA-A- 1185129 CH-A- 653375 DE-A,C 3229293 GB-A,B 2107349 JP-A- 58037145 NL-A- 8203074 SE-B- 453305 SE-A- 8204425 US-A- 4585481 US-E- RE32121	06-12-83 12-12-85 10-02-83 01-12-82 09-04-85 31-12-85 24-03-83 27-04-83 04-03-83 01-03-83 25-01-88 22-07-82 29-04-86
EP-A-	0025263	18-03-81	CA-A- 1173670 CH-A- 651070 JP-A,B,C56023245 US-A- 4530885	04-09-84 30-08-85 05-03-81 23-07-85
DE-A-	1758010	10-12-70	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 89/00528

	SSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei		nzugeben,6
1	der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der	nationalen Klassifikation und der IPC	•
Int.C			
II. REC	HERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter M	7	
Klassifik		Klassifikationssymbole	
	E .		
int.C	C 23 C, C 22 C		
	Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff g unter die recherchierte		
III. EINS	SCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung 11, soweit erforderlic	h unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13
х	GB, A, 2095700 (HOWMET TURE: 6. Oktober 1982	•	1,6
	siehe Ansprüche 31,37,3	8	
A	US, A, 4034142 (RALPH JULIUS 5. Juli 1977	S HECHT)	1,6
	siehe Ansprüche 1,2; Spain der Anmeldung erwähnt	alte 3, Zeilen 18-32	
A	US, A, 4346137 (RALPH JULIUS 24. August 1982	S HECHT)	1,6
	siehe Ansprüche 1,2; Spa	alte 4, Zeilen 5-28	
A	GB, A, 2103656 (UNITED TECH) 23. Februar 1983	NOLOGIES CORP.)	1,6
	siehe Ansprüche 1,3; Se Zeilen 108-115 und rech 1-59		
	1-59	.•	
		./.	
* Bassa	I dere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10:		<u> </u>
"A" Ver def "E" älte tio	röffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach de meldedatum oder dem Prioritätsdatum ist und mit der Anmeldung nicht kolli Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Theorie	veröffentlicht worden diert, sondern nur zum Indeliegenden Prinzips e angegeben ist
zwe fen	eifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröf- tlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht ge- nten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem	"X" Veröffentlichung von besonderer Bede te Erfindung kann nicht als neu oder a keit beruhend betrachtet werden	uf erfinderischer Tätig-
and "O" Ver	deren besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) röffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, e Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bede te Erfindung kann nicht als auf erfin ruhend betrachtet werden, wenn die	derischer Tätigkeit be- Veröffentlichung mit
bez	rieht röffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeda-	einer oder mehreren anderen Veröffen gorie in Verbindung gebracht wird un einen Fachmann naheliegend ist	
turr	n, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffent- nt worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	n Patentfamilie ist
	CHEINIGUNG		
Datu	m des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recher	chenberichts
	Juni 1990	1 3 JUN 1990	
Inter	nationale Recherchenbehorde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediens	teten
	Europäisches Patentamt	Mme Mme	N. KUIPER

t •	Kennzeichnung	FFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR, A,	2511042 (UNITED TECHNOLOGIES CORP.) . Februar 1983 ehe Ansprüche 1,7	1,6
A.	DE GO GR	0025263 (THE SECRETARY OF STATE FOR FENCE IN HER BRITANNIC MAJESTY'S VERNMENT OF THE UNITED KINGDOM OF EAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND) März 1981	1
	si	ehe Ansprüche 1-7	4,5
A	.10	1758010 (MERZ) . Dezember 1970 .ehe Seite 2, Zeilen 9-15; Ansprüche 1,3	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 8900528

SA 30712

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 08/06/90 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A- 2095700	06-10-82	US-A- 4447503 CA-A- 1194345 DE-A- 3211583	08-05-84 01-10-85
		FR-A,B 2503189 JP-A- 57177952	04-11-82 08-10-82 01-11-82
US-A- 4034142	05-07-77	Keine	
US-A- 4346137	24-08-82	Keine	
GB-A- 2103656	23-02-83	CA-A- 1209827 DE-A,C 3229285 FR-A,B 2511043 JP-A- 58037146 US-A- 4615865	19-08-86 24-03-83 11-02-83 04-03-83 07-10-86
FR-A- 2511042	11-02-83	US-A- 4419416 AU-B- 548508 AU-A- 8676282 BE-A- 894020 CA-A- 1185129 CH-A- 653375 DE-A,C 3229293 GB-A,B 2107349 JP-A- 58037145 NL-A- 8203074 SE-B- 453305 SE-A- 8204425 US-A- 4585481 US-E- RE32121	06-12-83 12-12-85 10-02-83 01-12-82 09-04-85 31-12-85 24-03-83 27-04-83 04-03-83 01-03-83 25-01-88 22-07-82 29-04-86 22-04-86
EP-A- 0025263	18-03-81	CA-A- 1173670 CH-A- 651070 JP-A,B,C56023245 US-A- 4530885	04-09-84 30-08-85 05-03-81 23-07-85
	10-12-70	Keine	